

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Januar 2005 (13.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/003455 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D21H 17/69**,
23/76, C01B 33/146 // (D21H 17/68, 17:09, 21:10)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CHEMICALS AG**;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007081

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2004 (30.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10330395.2 4. Juli 2003 (04.07.2003) DE
102004020112.9 24. April 2004 (24.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BAYER CHEMICALS AG** [DE/DE]; 51368 Lev-
erkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEISEL, Karlhein-
rich** [DE/DE]; Engstenberger Höhe 11, 51519 Odenthal
(DE). **THIELE, Bernd** [DE/DE]; Brombeerweg 4, 51519
Odenthal (DE). **RENNER, Gerd-Friedrich** [DE/DE]; Am
Lingenstock 41, 51519 Kürten (DE). **KIJLSTRA, Johan**
[NL/DE]; Quellenweg 10, 51519 Odenthal (DE). **NEN-
NEMANN, Arno** [DE/DE]; Handstr. 18, 51469 Bergisch
Gladbach (DE). **HÜBBE, Thomas** [DE/DE]; Hochwinkel
22, 51069 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PAPER PRODUCTION WITH MODIFIED SILICA GELS AS MICROPARTICLES

(54) Bezeichnung: PAPIERHERSTELLUNG MIT MODIFIZIERTEN KIESEL SOLEN ALS MIKROPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of silica gels comprising sulphonic acid groups and/or mercapto groups as micropar-
ticles in paper production, in particular for paper retention.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltigen Kieselsohlen als Mikropartikel
bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.



WO 2005/003455 A1

Papierherstellung mit modifizierten Kieselsolen als Mikropartikel

Die Erfindung betrifft die Verwendung modifizierter Kieselsole für die Papierherstellung, modifizierte Kieselsole an sich sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

- Bei der Herstellung von Papier werden zur Verbesserung von Retention, Entwässerungsverhalten und Formation (hierunter wird die „Gleichmäßigkeit“ bzw. „Wolkigkeit“ des Papiers verstanden) Mikropartikelsysteme eingesetzt. Diese können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein. Sie werden bevorzugt in Kombination mit kationischen Polymeren eingesetzt.

Als anorganische Mikropartikel werden bevorzugt Bentonite sowie Kieselsole eingesetzt (vgl. EP-A-0 635 602).

- Im Gegensatz zu den organischen Mikropartikelsystemen, die ihre volle Wirkung auch in saurem Medium entfalten, haben anorganische Mikropartikelsysteme auf Basis von Bentonit oder Kieselsole den Nachteil, dass sie ihre optimale Wirkung nur in neutralem oder alkalischem Medium erreichen.

- Kieselsole haben darüber hinaus den Nachteil, dass sie bei längerem Lagern zum Vergelen neigen. Dies macht wiederum weitere Zusätze wie Dispergiermittel oder Oberflächendotierungen mit Aluminiumionen erforderlich (EP-A- 0185 068, US-A-5 603 805, K.K.Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 1979, Seiten 407 - 410).

Als weiteren Nachteil besitzen die bekannten Kieselsole für den Zweck des Mikropartikelsystems eine verbesserungsbedürftige Kosten-Wirkungsrelation.

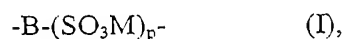
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Kieselsole als Mikropartikel für die Papierherstellung bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppenhaltige Kieselsole diese Aufgabe lösen.

- Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppenhaltigen Kieselsole als Mikropartikel bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.

Im Rahmen dieser Anmeldung werden unter "Säuregruppe" auch deren Salze, insbesondere Alkali-, wie Natrium- und Kalium, Erdalkali-, wie Magnesium- und Calcium- oder Ammoniumsalze verstanden.

Bevorzugt sind solche Kieselsole, die eine an ein Siliciumatom gebundene Gruppe der Formel (I) und/oder II aufweisen,



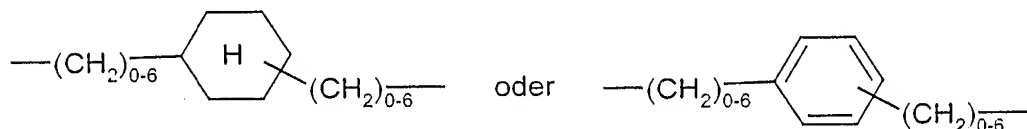
5 worin

B ein (p+1)-valentes Brückenglied bedeutet,

p eine Zahl von 1 bis 3 ist und

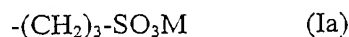
M für Wasserstoff, Alkali insbesondere Na, Li, K, Erdalkali insbesondere Mg, Ca oder Ammonium steht.

10 Besonders bevorzugt ist B bivalent, d.h. p steht für 1. Vorzugsweise steht B für eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochene lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der Formeln



15 Ganz besonders bevorzugt steht B für $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 6, insbesondere 3.

Bevorzugt werden Kieselsole mit Sulfonsäuregruppen, insbesondere solche der Formel (I), besonders bevorzugt solche der Formel (Ia)



verwendet, wobei M die oben angegebene Bedeutung hat.

20 Bevorzugt beträgt der Schwefelgehalt bezogen auf SiO_2 des Kiesel sols 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%. Der Schwefelgehalt kann beispielsweise durch Elementaranalyse bestimmt werden.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsole nach der TEM-Methode (Transmissions-Elektronenmikroskopie) eine mittlere Teilchengröße von kleiner 400 nm, vorzugsweise von 2 - 200 nm, insbesondere von 2 - 45 nm, besonders bevorzugt von 2 - 20 nm auf.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Kieselsole eine spezifische Oberfläche von 300 bis 1200 m²/g auf, vorzugsweise 400 bis 1200 m²/g, insbesondere 450 bis 1200 m²/g, gemessen durch Sears-Titration mit Natriumhydroxid.

Die spezifische Oberfläche wird durch Titration des Kieselols mit NaOH nach dem Sears-
5 verfahren bestimmt (G.W. Sears, *Analytical Chem.* 28, 12, S. 1981ff, 1956). Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche dieses Eichsols erfolgt über die BET-Methode (S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, *J. Amer. Soc.* 60, 309-319, 1938).

Ebenfalls bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Kieselsole, die einen S-Wert von 2 bis 80, vorzugsweise 2,5 bis 70, insbesondere von 20 bis 70 besitzen.

10 Die Bestimmung der S-Werte erfolgt nach Iler, R. K.; Dalton, R. L. *Journal of Physical Chemistry* 1956, 60 955.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsole liegen bevorzugt als wässrige Dispersion vor, vorzugsweise mit einem Gehalt von 5 bis 20 Gew.-% an Kieselol, bezogen auf die Dispersion, vorzugsweise 7,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%. Diese Dispersionen, die eben-
15 falls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, können weiterhin Salze der Alkali- oder Erdalkalielemente bzw. Verbindungen des Aluminiums oder Bors enthalten. Weiterhin können anionische oder nichtionische Dispergiermittel enthalten sein.

Die Dispersionen enthalten jedoch vorzugsweise einen Al-Gehalt von kleiner 0,1 Gew.-%. Sollte der Salzgehalt zu hoch sein, kann dieser beispielsweise mittels Membran-technischer Verfahren
20 verringert werden. Ebenfalls können die Kieselgelgehalte in der Dispersion mittels Membranen eingestellt werden, beispielsweise durch Aufkonzentration weniger konzentrierter Dispersionen.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Kieselol in Kombination mit kationischen Polymeren, insbesondere solchen aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polyamine, Polyamidamide, Polyacrylamide, Polyvinylamin, Stärke oder Guarkernmehl oder andere Polysaccharide, die ggf.
25 weiter modifiziert sein können und die einzeln oder in beliebiger Mischung miteinander eingesetzt werden können, eingesetzt.

Als bevorzugte Polyethylenimine sind lineare oder verzweigte Verbindungen mit einem Molekulargewicht von größer 0,5 Mio g/mol, insbesondere von 500 000 bis 2 Mio g/mol, vorzugsweise von 700 000 bis 1,5 Mio g/mol zu nennen.

Als bevorzugte Polyamidamine sind lineare oder verzweigte Verbindungen mit einem Molekulargewicht von größer 0,5 Mio g/mol, insbesondere von 500 000 bis 2 Mio g/mol, vorzugsweise von 700 000 bis 1,5 Mio g/mol zu nennen.

Bevorzugte Polyacrylamide können sowohl linear als auch verzweigt sein. Ihr Molekulargewicht
5 kann von 2 Mio bis 30 Mio Dalton liegen, bevorzugt von 2,5 Mio bis 15 Mio Dalton.

Als bevorzugte Stärke sind kationische Stärkederivate auf der Basis von Kartoffeln, Tapioca, Mais, Weizen oder Reis zu nennen. Sie haben bevorzugt einen Substitutionsgrad von 0,005 bis 0,15, besonders bevorzugt einen Substitutionsgrad von 0,02 bis 0,08. Die Stärken können ggf. auch teilweise abgebaut sein.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einer mittleren Teilchengröße, gemessen nach TEM, von 2 - 45 nm, vorzugsweise von 2-20 nm. Ansonsten gelten die oben angegebenen Vorzugsbereiche.

Die Erfindung betrifft weiterhin Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf SiO₂ des Kieselols von 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugs-
15 wweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%.

Ansonsten gelten die oben angegebenen Vorzugsbereiche. Die erfindungsgemäßen Kieselsole mit einem derartigen Schwefelgehalt sind insbesondere dann bevorzugt, wenn sie einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-SO_3M$ besitzen, worin M die obige Bedeutung hat und insbesondere für H oder Na steht.

20 Bevorzugt sind auch solche Ausführungsformen erfindungsgemäßer Kieselsole, die Mercaptogruppen besitzen, insbesondere solche der Formel (II), die die Mercaptogruppen an einem Si-Atom gebunden besitzen und die einen Sulfonsäuregruppengehalt von kleiner 1 mol-%, bezogen auf SiO₂ des Kieselols besitzen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsole,
25 das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein SH- und SO₃M-gruppenfreies Kieselol, worin M die obige Bedeutung hat,

zur optionalen Einführung der SH-Gruppen

a) mit Mercaptoverbindungen umgesetzt und

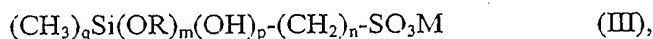
zur optionalen Einführung der Sulfonsäuregruppen

- b) mit einer SO₃M-gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt oder
- b1) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und die funktionelle Gruppe selbst in eine SO₃M-Gruppe überführt, insbesondere die nach a) erhaltene Mercaptoverbindung oxidiert, oder
- 5 b2) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und das so derivatisierte Kieselsol weiter mit einer SO₃M-gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt,

wobei die Umsetzung in einem wässrigen Medium mit einem Wassergehalt von wenigstens 75 Gew.-% in wenigstens einer der Stufen a), b), b1) oder b2), bezogen auf das jeweilige Reaktionsgemisch, durchgeführt wurde.

- 10 Besonders bevorzugt sind die Varianten a), b) und b1).

Als SO₃M-gruppenhaltige Verbindung ist bevorzugt die Verbindung der Formel III zu nennen



worin

m und p jeweils eine Zahl von 0 bis 3 bedeuten,

- 15 q = 0 oder 1 ist und

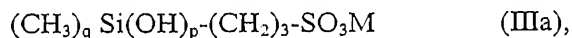
und die Summe von q und m und p = 3 ist,

n = 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 3,

M die obige Bedeutung hat und

R für C₁-C₃-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht.

- 20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), die der Formel (IIIa) entsprechen

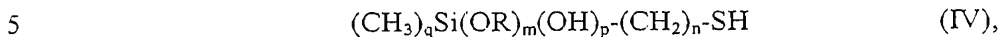


worin

M, p und q die oben genannte Bedeutung haben, insbesondere steht p für 3 und q für 0.

Als eine wenigstens eine funktionelle Gruppe enthaltende Verbindung wird vorzugsweise eine Mercapto (SH)-Verbindung eingesetzt, die nach der Umsetzung zu einer SO₃M-Verbindung oxidiert wird.

Als bevorzugte Mercapto-Verbindungen sind solche der Formel (IV) zu nennen



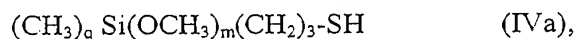
worin

m, p und q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

n 1 bis 15, insbesondere 1 bis 6, vorzugsweise 3 bedeutet und

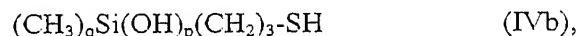
R die oben genannte Bedeutung hat, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

10 Eine bevorzugte Verbindung der Formel IV ist die der Formel (IVa)



worin die Summe aus q und m = 3 ist,

sowie eine Verbindung der Formel (IVb)



15 worin die Summe aus q und p = 3 ist und

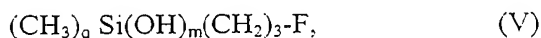
worin m, p und q jeweils die oben genannte Bedeutung haben.

Die Umsetzung von Kieselsohl mit funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, insbesondere mit Mercapto-Verbindungen, vorzugsweise solchen der Formeln IV und IVa, ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass man die beiden Komponenten bei einer Temperatur von 0°C bis
20 150°C, vorzugsweise 0°C bis 100°C reagieren lässt. Dabei können mögliche Kondensationsprodukte wie Wasser und Alkohole vorzugsweise kontinuierlich der Reaktionsmischung entnommen werden, beispielsweise durch Destillation. Gegebenenfalls kann auch in einem Lösungsmittel gearbeitet werden.

Insbesondere die Mercapto-Gruppen des so erhaltenen Kieselsohl können anschließend mit einem
25 Oxidationsmittel, vorzugsweise H₂O₂, in bekannter Weise zu Sulfonsäuregruppen oxidiert werden.

Die Oxidation kann alternativ auch mit Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Eisennitrat, tert-Butylhydroperoxid, Ozon (Carosche Säure), Kaliumiodat, Kaliumperiodat, Periodsäure durchgeführt werden.

- Weiterhin sind Verbindungen zu nennen, die funktionelle Gruppen tragen, die als Anker dienen
 5 und mit Verbindungen umgesetzt werden, die ihrerseits eine oder mehrere SO_3H -Gruppen tragen. Solche Verbindungen haben beispielsweise die allgemeine Formel (V)



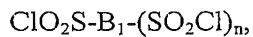
wobei

- F eine funktionelle Gruppe ist, die weiter umgesetzt werden kann, wie z.B. eine SH-Gruppe, eine
 10 primäre oder sekundäre Aminogruppe und q und m die oben genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte funktionelle Gruppen-tragende Verbindungen sind:

- | | | |
|----|---|---------|
| | $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ | (VI), |
| | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ | (VII), |
| | $\text{Si}(\text{OH})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ | (VIII), |
| 15 | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ | (IX), |
| | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ | (X), |
| | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$ | (XI), |
| | $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XII), |
| | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XIII), |
| 20 | $\text{Si}(\text{OH})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XIV), |
| | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XV), |
| | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XVI), |
| | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | (XVII), |

die ihrerseits mit bifunktionellen Verbindungen der allgemeinen Formel

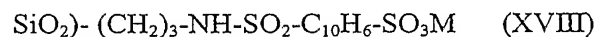


worin $n = 1$ oder 2 bedeutet

und B_1 ein aromatisches Brückenglied mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

umgesetzt werden können.

- 5 Besonders bevorzugt sind dabei Benzoldisulfonsäurechloride, Toluoldisulfonsäurechloride oder Naphthalindisulfonsäurechloride bzw. Naphthalintrisulfonsäurechloride, die ihrerseits wieder substituiert sein können, so dass beispielsweise ein Mikropartikelsystem der allgemeinen Formel



resultiert.

- 10 Ebenfalls bevorzugt ist es, Komponenten der allgemeinen Formeln VI bis XVII mit bi- oder trifunktionellen Reagenzien umzusetzen, die ihrerseits keine weitere saure Gruppe tragen, aber zur Brückenbildung befähigt sind. Solche Verbindungen sind beispielsweise Cyanurchlorid oder Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat. Sie können ihrerseits wieder mit Verbindungen umgesetzt werden, die durch
- 15 Sulfonsäuregruppen substituiert sind. Solche Verbindungen können sein:

Taurin oder aus der Farbstoffchemie bekannte durch Aminogruppen substituierte aromatische Sulfonsäuren, beispielsweise H-Säure (1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure), I-Säure (2-Amino-5-hydroxi-naphthalin-7-sulfonsäure) oder γ -Säure (2-Amino-8-hydroxi-6-sulfonsäure).

- Bevorzugt werden die Verbindungen III bis XVII in einer Menge von $0,1$ bis 30 Mol-%, insbesondere $0,5$ bis 5 Mol-% bezogen auf Si des Kieselols eingesetzt.
- 20

Ebenfalls betrifft die Erfindung die durch Umsetzung von Kieselol und einer Verbindung der Formel III oder IV und gegebenenfalls anschließender Oxidation erhältlichen Produkte.

- Sulfongruppen-haltige Kieselsole sind bereits in anderer Form (z.B. andere Teilchengröße bzw. anderer Schwefelgehalt) für Katalysatorzwecke aus EP-A-1 142 640, EP-A-63 471, DE-A-2 426 306 sowie R-D. Badley, T. Ford. J. Org. Chem. 1989, 54, 5437-5443 bekannt.
- 25

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einer wässrigen Cellulosesuspension das erfindungsgemäße Kieselol und ein kationisches Polymer in beliebiger Reihenfolge zugibt, anschließend die Blattbildung, Ent-

wässerung und Trocknung des Blattes vornimmt. Solche Verfahren sind beispielsweise in US-A-5 643 414 beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen Kieselsoleen zeichnen sich durch eine deutlich verbesserte Lagerstabilität aus. Gleichzeitig zeigen sie eine deutlich verbesserte Wirksamkeit bei Entwässerungsgeschwindigkeit und Retention, insbesondere in Kombination mit kationischen Polymeren geringer Ladungsdichte.
- 5

Beispiele

Beispiel 1:

Eine konzentrierte wässrige Lösung von Wasserglas der Bruttozusammensetzung ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$) wird mit Wasser auf einen SiO_2 -Gehalt von 6 % verdünnt. Die wässrige Lösung wird mit einem
5 sauren Ionenaustauscher auf pH 2,3 bis 2,5 gestellt. Die so erhaltene Lösung wird im Folgenden als „Frischsol“ bezeichnet.

Beispiel 2:

Die in Beispiel 1 hergestellte Frischsollösung wird in 0,5 Std. in eine verdünnte Wasserglaslösung eingetropft und in alkalischem Medium etwa eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 72°C
10 und anschließend eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 76°C getempert. Der pH-Wert soll dabei zwischen 8 und 10 liegen. Anschließend wird im leichten Vakuum bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das
15 alkalische Medium gleichzeitig 1 Mol-% einer 10 %igen Lösung von $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 2 wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 35 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

20 Beispiel 4:

In analoger Weise kann auch $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das
25 alkalische Medium gleichzeitig 2,5 Mol-% einer 10 %igen Lösung von $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 2 wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 35 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 6:

In analoger Weise kann auch $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

Beispiel 7:

- 5 Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch werden beim Eindosieren der Frischsollösung in das alkalische Medium gleichzeitig 5 Mol-% einer 10 %igen Lösung von $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ in Ethanol eindosiert. Dabei wird kontinuierlich ein Gemisch aus Methanol und Ethanol abdestilliert. Nach dem Tempern der Lösung analog zu Beispiel 2 wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 35 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Anschließend wird
10 bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 8:

In analoger Weise kann auch $\text{Si(OR)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ eingesetzt werden. Es entsteht ein identisches Produkt.

Beispiel 9:

- 15 10 g einer ethanolischen Lösung enthaltend 50 Gew.-% eines Silans der Formel $\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ werden unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur in 100 ml Wasser eingetropft. Dabei wird der pH-Wert durch Titration mit NaOH oberhalb von pH 10 gehalten. Nach einstündigem Verrühren bei Raumtemperatur wird das Ethanol abdestilliert.

- Man erhält 80 g einer wässrigen Lösung von $\text{Si(OH)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$, das ggf. bereits über Wasserstoffbrücken aggregiert sein kann.
20

Beispiel 10:

100 g einer Lösung gemäß Beispiel 9 werden durch Eintropfen von Wasserstoffperoxid oxidiert. Man erhält eine Lösung eines Silans der Bruttoformel $\text{Si(OH)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{Na}$, das ggf. bereits über Wasserstoffbrücken aggregiert sein kann.

Beispiel 11:

25 Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch wird anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 1 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 9 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 35 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 12:

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 2,5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 9 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 35 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird
5 bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 13:

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 9 zudosiert. Anschließend wird die Mercaptogruppe in bekannter Weise durch Zugabe von 3 %iger H_2O_2 -Lösung zu SO_3H oxidiert. Es wird bis zu einem
10 Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 14:

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch wird anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 1 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 10 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 3 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

15 Beispiel 15:

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 2,5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 10 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 3 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 16:

20 Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch werden anstelle des alkoxygruppenhaltigen Silans 5 Mol-% des hydrolysierten Silans aus Beispiel 10 zudosiert. Die nachfolgende Oxidation aus Beispiel 3 entfällt. Es wird bis zu einem Feststoffgehalt von 10 % eingedampft.

Beispiel 17:

Man legt 872,8 g Edelwasser vor und gibt

25 105,4 g NaOH 50% zu. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht. Bei dieser Temperatur werden in 15 Minuten 11,1 g 3-Mercaptopropyl-1-trimethoxysilan 97%ig zugetropft.

Man verrührt 45 Minuten bei 40°C, und destilliert anschließend in 45 Minuten

5,3 g Methanol ab. Zur Oxidation der Mercaptogruppe werden anschließend in 45 Minuten 16 g Wasserstoffperoxid 35%ig zugegeben. Es wird nochmals 1 Stunde bei 40°C nachgerührt.

Ausbeute: 1000g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure.

Beispiel 18:

- 5 Man legt 479,7 g Edelwasser vor und gibt 135,3 g NaOH 50% zu. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht. Bei dieser Temperatur werden in 60 Minuten

133,2 g 3-Mercaptopropyl-1-trimethoxysilan 97%ig zugetropft.

Man verrührt 60 Minuten bei 40°C, und destilliert anschließend in 90 Minuten

- 63,2 g Methanol ab. Zur Oxidation der Mercaptogruppe werden anschließend in 60 Minuten
10 191,8 g Wasserstoffperoxid 35%ig zugegeben. Die Reaktion verläuft stark exotherm, die Temperatur steigt dabei auf 60°C an. Es wird nochmals 1 Stunde bei 60°C nachgerührt. Anschließend werden 1123,2g NaOH 50% zugegeben.

Ausbeute: 2000g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure.

Beispiel 19:

- 15 91,1 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure aus Beispiel 17 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende Kieselsol wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15% eingedampft.

Man erhält eine Kieselsollösung mit einem Modifikationsgrad von 0,5% Silan bezogen auf SiO₂

20 **Beispiel 20:**

15,2 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure aus Beispiel 18

- werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende Kieselsol wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15%
25 eingedampft.

Man erhält eine Kieselsollösung mit einem Modifikationsgrad von 0,5% Silan bezogen auf SiO₂

Beispiel 21:

Man legt 901,3 g Edelwasser vor und gibt

55,0 g NaOH 99% zu. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht. Bei dieser Temperatur werden in 15 Minuten

- 5 22,2 g 3-Mercaptopropyl-1-trimethoxysilan 97%ig zugetropft.

Man verrührt ca. 60 Minuten bei 40°C bis eine klare Lösung entstanden ist und destilliert anschließend in 45 Minuten

10,5 g Methanol ab. Zur Oxidation der Mercaptogruppe werden anschließend in 45 Minuten

32 g Wasserstoffperoxid 35%ig zugegeben. Es wird nochmals 1 Stunde bei 40°C nachgerührt.

- 10 Ausbeute: 1000g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure.

Beispiel 22:

91,1 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure aus Beispiel 21

- 15 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende Kiesel-sol wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15% eingedampft.

Man erhält eine Kiesel-sollösung mit einem Modifikationsgrad von 1% Silan bezogen auf SiO₂

Beispiel 23:

Man legt 811,4 g Edelwasser vor und gibt

- 20 62,0 g NaOH 99% zu. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht. Bei dieser Temperatur werden in 15 Minuten

55,5 g 3-Mercaptopropyl-1-trimethoxysilan 97%ig zugetropft.

Man verrührt ca. 60 Minuten bei 40°C bis eine klare Lösung entstanden ist und destilliert anschließend in 45 Minuten

- 25 26,3g Methanol ab. Zur Oxidation der Mercaptogruppe werden anschließend in 45 Minuten

79,9 g Wasserstoffperoxid 35%ig zugegeben. Es wird nochmals 1 Stunde bei 40°C nachgerührt.

Ausbeute: 1000g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure.

Beispiel 24:

89,2 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure aus Beispiel 23

- 5 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende Kieselsohl wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15% eingedampft.

Man erhält eine Kieselsohlösung mit einem Modifikationsgrad von 2,5% Silan bezogen auf SiO₂

10 **Beispiel 25:**

Man legt 424,9 g Edelwasser vor und gibt 68,5 g NaOH 99% zu. Die Temperatur wird auf 40°C erhöht. Bei dieser Temperatur werden in 60 Minuten

222 g 3-Mercaptopropyl-1-trimethoxysilan 97%ig zugetropft.

- 15 Man verrührt ca. 60 Minuten bei 40°C, bis eine klare Lösung entstanden ist und destilliert anschließend in 90 Minuten das entstandene Methanol ab. Zur Oxidation der Mercaptogruppe werden anschließend in 60 Minuten

319,6 g Wasserstoffperoxid 35%ig zugegeben. Die Reaktion verläuft stark exotherm, die Temperatur steigt dabei auf 60°C an. Es wird nochmals 1 Stunde bei 60°C nachgerührt. Anschließend werden

- 20 85,6g NaOH 99% zugegeben. Dabei geht ein zunächst ausgefallener Niederschlag wieder in Lösung.

Ausbeute: 1000g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure.

Beispiel 26:

49,5 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxysilylpropansulfonsäure aus Beispiel 25

- 25 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende

Kieselsol wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15% eingedampft.

Man erhält eine Kieselsollösung mit einem Modifikationsgrad von 5% Silan bezogen auf SiO_2

Beispiel 27:

- 5 99 g einer alkalischen Lösung von Trihydroxisilylpropansulfonsäure aus Beispiel 26

werden bei Raumtemperatur vorgelegt. In diese Lösung werden unter möglichst guter Durchmischung 1000 g einer 6% igen Frischsollösung aus Beispiel 1 eindosiert. Das entstehende Kieselsol wird bei einer Temperatur unter 60°C im Vakuum auf einen Feststoffgehalt von 15% eingedampft.

- 10 Man erhält eine Kieselsollösung mit einem Modifikationsgrad von 10% Silan bezogen auf SiO_2

Beispiel 28:

- Es wurde eine Apparatur eingesetzt, die aus drei hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren aus Glas besteht. Der Inhalt der Überlaufreaktoren, gemessen bei Siedetemperatur, beträgt für Reaktionsgefäß 1: 783 ml für Reaktionsgefäß 2: 617 ml, für
15 Reaktionsgefäß 3: 644 ml.

Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird mit einem Propellerrührer durchmischt. Die Beheizung des Reaktorinhaltes erfolgt indirekt mit Dampf. Zu diesem Zweck sind im Innern der Reaktionsgefäße dampfdurchströmte Heizschlangen angebracht. Die Brüden werden über einen Wasserkühler geführt, kondensiert und anschließend das Volumen des Kondensats gemessen. .

- 20 In den ersten der drei Überlaufreaktoren wurde mit einer Zugabevorrichtung eine gemäß US-A-2 244 325 hergestellte wässrige Lösung von saurem Frischsol gegeben. Die Zugabevorrichtung war so gewählt, dass die Zugabe auch in einzelne, ausgewählte Reaktoren erfolgen konnte. Über eine Dosiervorrichtung war ebenso die Zugabe der Silanlösung und gegebenenfalls einer Lösung einer weiteren Base möglich.

- 25 Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des Frischsols zu erhöhen, wurde besagte Lösung auf Temperaturen von 4-10°C gekühlt.

Die Silanlösung wurde nicht gekühlt, sie wurde mit der Umgebungstemperatur eingesetzt.

In den drei Reaktionsgefäßen wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß ein-

gestellt. Dazu wurden 3200 ml Frischsol, das analog zu Beispiel 1 hergestellt wurde, mit 5,6 Gew.-% SiO_2 pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 260 ml einer 2,25 Gew.-%igen ethanolischen Lösung von Trimethoxysilylpropylmercaptan pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß zugegeben und 1160 ml Wasser/Methanol verdampft.

- 5 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 91°C , im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO_2 -Konzentration verändert sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 9,5 Gew.-% im 3. Reaktionsgefäß während des stationären Zustands.

- 10 Nach dem Abkühlen des Produkts wird ein Überschuss von 20 % einer 3 %igen Lösung von H_2O_2 zugegeben.

Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselöl, das eine Dichte von 1,065 g/ml, einen pH-Wert von 9,7, eine BET-Oberfläche von $480 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen SO_3H -Gehalt von 1 Mol.-% aufwies.

Beispiel 29:

- 15 In der in Beispiel 28 beschriebenen Apparatur wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß durch die Zugabe von 1600 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO_2 pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 128 ml einer 2,25 Gew.-%igen ethanolischen Lösung von Trimethoxysilylpropylmercaptan pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß und durch Verdampfen von 390 ml Wasser/Ethanol im 3. Reaktionsgefäß eingestellt.

- 20 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 87°C , im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO_2 -Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 6,1 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

Nach 3 Stunden Laufzeit im stationären Zustand wurde im Ablauf ein Kieselöl mit 6,1.-% SiO_2 , mit einem pH-Wert von 8,71 und einer BET-Oberfläche von $698 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten.

- 25 Nach dem Abkühlen des Produkts wird ein Überschuss von 20% einer 3% ige Lösung von H_2O_2 zugegeben.

Beispiel 30:

Die Wirksamkeit der Verbindungen aus den Beispielen 2, 3, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 22, 24, 26 und 27 wurde in bekannter Weise durch eine Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeiten in einem Müttek DFS 03 Gerät, Sieb 60 / 0,17 bestimmt.

- 5 Als Standard diente das nicht modifizierte Kieselsol aus Beispiel 2. Seine Wirksamkeit wurde auf 100 % gesetzt.

Durchführung der Entwässerungsprüfung

- Um eine optimale Differenzierung sowie Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Prüfreiheiten zu erreichen, wird ein automatisiertes Dosier- und Rührprofil eingehalten. Zur Prüfung wird ein Gerät
10 der Firma Müttek (DFS 03) (Dynamic Filtration System) eingesetzt. Mit diesem Gerät ist es u.a. möglich, Rührerprofile in Abhängigkeit von der Zeit vorzugeben und den vorgelegten Stoff mit bis zu 1500 U/min zu scheren.

- Als Modellsystem für die Prüfungen wurde eine Mischung aus Lang- und Kurzfasern mit einem Füllstoffzusatz von 20 % eingesetzt (58,35 % gebleichter Kurzfasern und 25 % gebleichter
15 Langfasern-Zellstoff, 16,65 % gefälltes Calciumcarbonat GCC). Die bevorzugte Stoffdichte beträgt 0,5%. Als Referenzsystem wurde ein Polyacrylamid mit einer Kationizität von 20% und einer Brookfield-Viskosität von 3,91, gemessen in 0,1%iger 1molarer NaCl bei 60 Upm, mit den Mikropartikeln kombiniert. Zur Messung der Entwässerung (und der Retention) mit dem DFS - 03 wird das Polyacrylamid in einer Konzentration von 0,075 Gew.% und das Mikropartikel in einer
20 Konzentration von 0,08 Gew.% jeweils bezogen auf den Stoff eingesetzt.

- Zur Messung der Entwässerung mit dem DFS – 03 wird der Stoff unter Rühren (500 Upm) vorgelegt und eine Lösung des Polyacrylamids, die wie unten beschrieben hergestellt wurde, nach 10 s zudosiert. Nach 20 s wird für weitere 20 s bei 1200 Upm geschert und anschließend das Mikropartikel zugegeben. Nach einer Mischphase (200 Upm, 10 s) und einer weiteren Scherphase
25 (500 Upm, 10 s) wird das Ventil unter dem Sieb (Maschenweite: 0,25 mm) geöffnet und die Entwässerungszeit gemessen. Die Entwässerungszeit der Nullprobe betrug ca. 60 s.

Einwaagen:

- In 99,6 g Wasser (Leitungswasser) werden 0,4 g des Polyacrylamids unter Rühren eingestreut, 15 Minuten gerührt (Magnetrührer 300 U/min), danach eine 1/2 Std. zur Quellung stehen lassen
30 (Rührer abstellen).

Anschließend wird auf 400 g aufgefüllt (0,1 %ige Lsg.) und bei 500 U/min ca. 2,5 Std. gerührt bis alles vollständig gelöst ist.

Es ergaben sich die folgenden Wirksamkeitssteigerungen:

Tabelle

Kieselso aus Bsp.	Schwefelgehalt in Mol-% bezogen auf SiO ₂ des Kieselso	Steigerung der Entwässerungsge- schwindigkeit in %	Teilchen größen [nm]	S-Wert **	Oberfläche * [m ² /g]
2	0	100	3-35	64	545
3	1	103	5-40	67	574
5	2,5	115	3-40	60	515
7	5	140	5-40	48	469
11	1	103	5-40	62	520
12	2,5	110	3-40	59	580
13	5	152	5-40	50	414
14	1	104	3-40	65	530
15	2,5	114	3-40	63	545
16	5	158	5-40	47	570
19	0,5	120	2-7	24,2	835
20	0,5	125	2-7	25,0	854
22	1	124	2-7	32	854
24	2,5	120	2-7	35,3	622
26	5	130	2-7	32,5	874
27	10	140	2-7	41	867

5

* Dazu wird eine definierte Menge des Kieselso (5 g Feststoff bezogen auf SiO₂) mit 350 ml NaCl-Lösung (0,286 kg/l) und 2 ml 1M HCl versetzt und mit deionisiertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Das verdünnte Kieselso hat einen pH-Wert von ca. 2 und eine NaCl-Konzentration von 4,9M/l. 150 ml des verdünnten Kieselso werden bei definierter Temperatur mit einer 0,1M NaOH-Lösung titriert. Der Verbrauch V (ml) zwischen pH=4 und einem End-pH (EP) von ca. 9 wird ermittelt. Die spezifische Oberfläche O_{sp} in m²/g erfolgt nach der Formel: $O_{sp}=23 \cdot V-25$. Der End-pH der Titration EP wird mit einem Eichsol bestimmt, bei dem die spezifische Oberfläche und damit der theoretische NaOH-Verbrauch V_i bekannt sind.

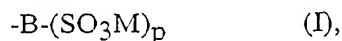
10

Bei der Probenpräparation für die BET-Messung wird das Eichsol mit deionisiertem Wasser auf ca. 5 % verdünnt und mit einem Ionenaustauscher auf einen $\text{pH} < 5$ gestellt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge auf exakt $\text{pH} = 5$ eingestellt. Die Probe wird in drei Gefrierzyklen bei $< -10^\circ\text{C}$ jeweils vollständig eingefroren und aufgetaut, um anschließend bei 110°C getrocknet zu werden.

5 ** Die relative Viskosität wird mittels Ostwald-Viskosimeter bestimmt und daraus die relative Volumenfraktion der dispergierten Phase errechnet. Entsprechend Iler et al. erhält man daraus unter Kenntnis der Feststoffkonzentration den S-Wert. Der S-Wert gibt den Anteil Silica in der dispergierten Phase in Gewichtsprozent an. Probenherstellung: Kurz vor der Messung der Viskosität werden die alkalischen Proben auf $\text{pH} 2$ gestellt. Hierzu werden die Proben über einen frischen Ionenaustauscher gegeben, um gleichzeitig Natriumionen durch Protonen auszutauschen. Anschließend wird filtriert und mit 1 N HCl auf $\text{pH} 2$ gestellt. Die Silica-Konzentration wird gravimetrisch ermittelt.

Patentansprüche

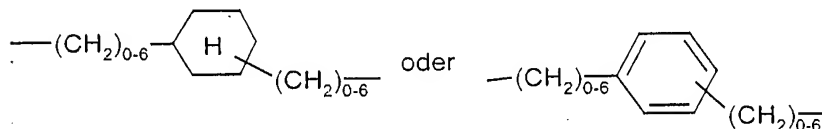
1. Verwendung von Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltigen Kieselolen als Mikropartikel bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierretention.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Kieselsole solche eingesetzt werden, die eine an ein Siliciumatom gebundene Gruppe der Formel I und/oder II aufweisen,



worin

- 10 B ein (p+1)-valentes Brückenglied bedeutet,
- p eine Zahl von 1 bis 3 ist und
- M für Wasserstoff, Alkali, insbesondere Na, Li, K, Erdalkali-, insbesondere Mg, Ca oder Ammonium steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 B bivalent ist, p für 1 steht, B insbesondere für eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochene lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der Formeln



20 steht.

4. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass B für $-(CH_2)_n$ mit $n = 1$ bis 6, insbesondere 3 steht.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselol einen Rest der Formel Ia besitzt,



wobei

M für Wasserstoff, Alkali, Erdalkali oder Ammonium steht.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsole einen nach der TEM-Methode bestimmte mittlere Teilchengröße von kleiner 400 nm besitzen.
- 5 7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man das Kieselol in Kombination mit kationischen Polymeren als Mikropartikelsystem in der Papierherstellung einsetzt.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisches Polymer, Polyethylenimine, Polyamidamine, Polyacrylamide, Polyvinylamine, Stärke oder
10 Guarkernmehl verwendet wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man einer wässrigen Zellulosesuspension ein Sulfonsäure- und/oder Mercaptogruppen-haltiges Kieselol und ein kationisches Polymer in beliebiger Reihenfolge zugibt, und anschließend die Blattbildung, Entwässerung und Trocknung des Blattes vornimmt.
- 15 10. Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einer mittleren Teilchengröße, gemessen nach TEM, von 2-45 nm, vorzugsweise von 2-20 nm.
11. Sulfonsäuregruppen- und/oder Mercaptogruppen-haltige Kieselsole mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf SiO₂ des Kieselols von 0,1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Mol-%, insbesondere 1 bis 5 Mol-%.
- 20 12. Kieselsole gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-SO_3M$ besitzen, worin M für H, Alkali, Erdalkali oder Ammonium steht.
13. Verfahren zur Herstellung von Kieselolen gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein SH- und SO₃M-gruppenfreies Kieselol, worin M die obige
25 Bedeutung hat,
zur optionalen Einführung der SH-Gruppen
a) mit Mercaptoverbindungen umsetzt
und zur optionalen Einführung der Sulfonsäuregruppen

- b) mit einer SO_3M -gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt oder
- b1) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und die funktionelle Gruppe selbst in eine SO_3M -Gruppe überführt, insbesondere die nach a) erhaltene Mercaptoverbindung oxidiert, oder
- 5 b2) mit einer eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt und das so derivatisierte Kiesel sol weiter mit einer SO_3M -gruppenhaltigen Verbindung umgesetzt,
- wobei die Umsetzung in einem wässrigen Medium mit einem Wassergehalt von mindestens 75 Gew.-% in wenigstens einer der Stufen a), b), b1) oder b2), bezogen auf die
- 10 Masse des jeweiligen Reaktionsgemisches, durchgeführt wird.
14. Kiesel sol erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13
15. Papier, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Kiesel sol gemäß Anspruch 10, 11, 12 oder 14 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 D21H17/69 D21H23/76 C01B33/146
 //D21H17:68,17:09,21:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C01B C09C D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 86/00100 A (EKA AB) 3 January 1986 (1986-01-03) page 8, line 18 - page 9, line 14; claims 1-15	1,6-10, 15
A	US 5 603 805 A (LINDGREN ERIK ET AL) 18 February 1997 (1997-02-18) cited in the application the whole document	1,6-10, 15
X	US 5 888 290 A (ENGLE LORI P ET AL) 30 March 1999 (1999-03-30) column 1, line 40 - column 13, line 37; examples 39,42	10,11, 13-15
A	----- -/--	1-4,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004

Date of mailing of the international search report

18/10/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/007081

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 760 126 A (ENGLE LORI P ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) 、 column 1, line 25 - column 9, line 56; examples 1-5,9-12	10,11, 13-15
A	----- WO 00/69976 A (PERSELLO JACQUES ; UNIV FRANCHE COMTE (FR)) 23 November 2000 (2000-11-23) claims 1,12	1-4,6
X	----- EP 1 142 640 A (MITSUI CHEMICALS INC) 10 October 2001 (2001-10-10) cited in the application the whole document	10,11, 13,14
A	----- DE 24 26 306 A (SEBESTIAN IMRICH DIPL CHEM DR) 4 December 1975 (1975-12-04) cited in the application the whole document	10-14
A	----- DE 100 50 343 A (AGILENT TECHNOLOGIES INC) 21 June 2001 (2001-06-21) the whole document	11-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007081

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8600100	A	03-01-1986	AT 46733 T	15-10-1989
			AU 573360 B2	02-06-1988
			AU 4498585 A	10-01-1986
			BR 8506769 A	23-09-1986
			CA 1250703 A1	07-03-1989
			DE 3573282 D1	02-11-1989
			DE 185068 T1	06-11-1986
			EP 0185068 A1	25-06-1986
			ES 8703954 A1	16-05-1987
			FI 860548 A ,B,	06-02-1986
			JP 2019238 B	01-05-1990
			JP 61502338 T	16-10-1986
			NO 860422 A	06-02-1986
			NO 165449 B	05-11-1990
			NZ 212332 A	29-11-1988
			SE 8403062 A	08-12-1985
			WO 8600100 A1	03-01-1986
			SU 1607691 A3	15-11-1990
			US 4961825 A	09-10-1990
			ZA 8504263 A	29-01-1986
US 5603805	A	18-02-1997	SE 501214 C2	12-12-1994
			AT 138354 T	15-06-1996
			AU 667966 B2	18-04-1996
			AU 4988193 A	29-03-1994
			BR 9306878 A	08-12-1998
			CA 2141551 A1	17-03-1994
			CN 1084490 A ,B	30-03-1994
			DE 69302823 D1	27-06-1996
			DK 656872 T3	07-10-1996
			EP 0656872 A1	14-06-1995
			ES 2087767 T3	16-07-1996
			FI 950622 A	13-02-1995
			JP 2787377 B2	13-08-1998
			JP 8502016 T	05-03-1996
			MX 9305272 A1	28-02-1994
			NO 950738 A	27-02-1995
			NZ 255615 A	27-11-1995
			RU 2081060 C1	10-06-1997
			SE 9202502 A	01-03-1994
			WO 9405596 A1	17-03-1994
US 5888290	A	30-03-1999	AU 704867 B2	06-05-1999
			AU 5964596 A	22-01-1997
			CA 2225526 A1	09-01-1997
			EP 0837963 A1	29-04-1998
			JP 11509585 T	24-08-1999
			WO 9700995 A1	09-01-1997
US 5760126	A	02-06-1998	CA 2274973 A1	02-07-1998
			EP 0946650 A1	06-10-1999
			JP 2001507071 T	29-05-2001
			WO 9828368 A1	02-07-1998
WO 0069976	A	23-11-2000	FR 2794115 A1	01-12-2000
			AU 4763000 A	05-12-2000
			WO 0069976 A1	23-11-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007081

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1142640	A	10-10-2001	AU 740581 B2	08-11-2001
			CN 1317508 A	17-10-2001
			SG 92690 A1	19-11-2002
			US 6229037 B1	08-05-2001
			EP 1142640 A1	10-10-2001
			AU 2643200 A	11-10-2001
<hr/>				
DE 2426306	A	04-12-1975	DE 2426306 A1	04-12-1975
			CH 614136 A5	15-11-1979
			FR 2275252 A1	16-01-1976
			GB 1506226 A	05-04-1978
<hr/>				
DE 10050343	A	21-06-2001	DE 10050343 A1	21-06-2001
			GB 2355711 A ,B	02-05-2001
			JP 2001179088 A	03-07-2001
			US 2002132119 A1	19-09-2002
			US 2003136739 A1	24-07-2003
			US 2004089606 A1	13-05-2004
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007081

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H17/69 D21H23/76 C01B33/146
//D21H17:68,17:09,21:10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B C09C D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 86/00100 A (EKA AB) 3. Januar 1986 (1986-01-03) Seite 8, Zeile 18 - Seite 9, Zeile 14; Ansprüche 1-15	1,6-10, 15
A	US 5 603 805 A (LINDGREN ERIK ET AL) 18. Februar 1997 (1997-02-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,6-10, 15
X	US 5 888 290 A (ENGLE LORI P ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30) Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 13, Zeile 37; Beispiele 39,42	10,11, 13-15
A		1-4,6
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 760 126 A (ENGLE LORI P ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) Spalte 1, Zeile 25 - Spalte 9, Zeile 56; Beispiele 1-5,9-12	10,11, 13-15
A	-----	1-4,6
X	WO 00/69976 A (PERSELLO JACQUES ; UNIV FRANCHE COMTE (FR)) 23. November 2000 (2000-11-23) Ansprüche 1,12	10,11, 13,14
A	-----	10-14
A	EP 1 142 640 A (MITSUI CHEMICALS INC) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	10-14
A	-----	10-14
A	DE 24 26 306 A (SEBESTIAN IMRICH DIPL CHEM DR) 4. Dezember 1975 (1975-12-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	11-14
A	-----	11-14
	DE 100 50 343 A (AGILENT TECHNOLOGIES INC) 21. Juni 2001 (2001-06-21) das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8600100	A	03-01-1986	AT 46733 T 15-10-1989
		AU 573360 B2 02-06-1988	
		AU 4498585 A 10-01-1986	
		BR 8506769 A 23-09-1986	
		CA 1250703 A1 07-03-1989	
		DE 3573282 D1 02-11-1989	
		DE 185068 T1 06-11-1986	
		EP 0185068 A1 25-06-1986	
		ES 8703954 A1 16-05-1987	
		FI 860548 A ,B, 06-02-1986	
		JP 2019238 B 01-05-1990	
		JP 61502338 T 16-10-1986	
		NO 860422 A 06-02-1986	
		NO 165449 B 05-11-1990	
		NZ 212332 A 29-11-1988	
		SE 8403062 A 08-12-1985	
		WO 8600100 A1 03-01-1986	
		SU 1607691 A3 15-11-1990	
		US 4961825 A 09-10-1990	
		ZA 8504263 A 29-01-1986	
US 5603805	A	18-02-1997	SE 501214 C2 12-12-1994
		AT 138354 T 15-06-1996	
		AU 667966 B2 18-04-1996	
		AU 4988193 A 29-03-1994	
		BR 9306878 A 08-12-1998	
		CA 2141551 A1 17-03-1994	
		CN 1084490 A ,B 30-03-1994	
		DE 69302823 D1 27-06-1996	
		DK 656872 T3 07-10-1996	
		EP 0656872 A1 14-06-1995	
		ES 2087767 T3 16-07-1996	
		FI 950622 A 13-02-1995	
		JP 2787377 B2 13-08-1998	
		JP 8502016 T 05-03-1996	
		MX 9305272 A1 28-02-1994	
		NO 950738 A 27-02-1995	
		NZ 255615 A 27-11-1995	
		RU 2081060 C1 10-06-1997	
		SE 9202502 A 01-03-1994	
		WO 9405596 A1 17-03-1994	
US 5888290	A	30-03-1999	AU 704867 B2 06-05-1999
		AU 5964596 A 22-01-1997	
		CA 2225526 A1 09-01-1997	
		EP 0837963 A1 29-04-1998	
		JP 11509585 T 24-08-1999	
		WO 9700995 A1 09-01-1997	
US 5760126	A	02-06-1998	CA 2274973 A1 02-07-1998
		EP 0946650 A1 06-10-1999	
		JP 2001507071 T 29-05-2001	
		WO 9828368 A1 02-07-1998	
WO 0069976	A	23-11-2000	FR 2794115 A1 01-12-2000
		AU 4763000 A 05-12-2000	
		WO 0069976 A1 23-11-2000	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1142640	A	10-10-2001	AU	740581 B2	08-11-2001
			CN	1317508 A	17-10-2001
			SG	92690 A1	19-11-2002
			US	6229037 B1	08-05-2001
			EP	1142640 A1	10-10-2001
			AU	2643200 A	11-10-2001
DE 2426306	A	04-12-1975	DE	2426306 A1	04-12-1975
			CH	614136 A5	15-11-1979
			FR	2275252 A1	16-01-1976
			GB	1506226 A	05-04-1978
DE 10050343	A	21-06-2001	DE	10050343 A1	21-06-2001
			GB	2355711 A ,B	02-05-2001
			JP	2001179088 A	03-07-2001
			US	2002132119 A1	19-09-2002
			US	2003136739 A1	24-07-2003
			US	2004089606 A1	13-05-2004